

XP-002244080

AN - 1988-288564 [41]

A - [001] 014 03- 04- 23& 231 236 308 309 359 445 46& 473 477 502 54& 551
556 604 606 613 617 678 723

AP - JP19870043917 19870225; JP19870043917 19870225; [Based on J63209837]

CPY - KAWJ

- KAWI

DC - A32 E36 L02 P73

DR - 1669-U 5086-U

FS - CPI;GMPI

IC - B32B5/18 ; B32B17/02 ; B32B18/00 ; C04B38/00

KS - 0011 0229 0231 1996 2020 2198 2200 2213 2491 2493 2522 2617 2665 2697
2729 2844 3316

MC - A10-E05B A11-B09C A11-B14 A11-C02D A12-S08C A12-W12G E31-N04D L02-G06
L02-H04 L02-J02C

M3 - [01] C106 C810 M411 M781 M903 M904 M910 Q130 Q453 Q617 R042; R05086-U;
3102-R 1678-D

PA - (KAWJ) KANASAKI HEAVY IND KK

- (KAWI) KAWASAKI STEEL CORP

PN - JP63209837 A 19880831 DW198841 004pp

- JP6059726B B2 19940810 DW199430 B32B18/00 004pp

PR - JP19870043917 19870225

XA - C1988-127984

XIC - B32B-005/18 ; B32B-017/02 ; B32B-018/00 ; C04B-038/00

XP - N1988-218896

AB - J63209837 A composite insulating material is prepd. by impregnating

30-80 wt.% C fibre having length = at least 3mm with 70-20 wt.%

carbonisable resin, hardening and sintering the impregnated C prod. to

provide C fibre-reinforced carbon plate and laminating integrally the

C plate with a foamed prod. (e.g. carbonaceous foam) .

- USE/ADVANTAGE - The composite material has low heat conductivity and
toughness as a structural material.(0/0)

CN - R05086-U

DRL - 3102-R 1678-D

IW - COMPOSITE INSULATE MATERIAL STRUCTURE PURPOSE OBTAIN IMPREGNATE CARBON
FIBRE CARBONISE RESIN HARDEN SINTER LAMINATE FOAM PRODUCT CARBONACEOUS
FOAM

IKW - COMPOSITE INSULATE MATERIAL STRUCTURE PURPOSE OBTAIN IMPREGNATE CARBON
FIBRE CARBONISE RESIN HARDEN SINTER LAMINATE FOAM PRODUCT CARBONACEOUS
FOAM

NC - 001

OPD - 1987-02-25

ORD - 1988-08-31

PAW - (KAWJ) KANASAKI HEAVY IND KK

- (KAWI) KAWASAKI STEEL CORP

Ti - Composite insulating material for structural purposes - obt'd. by

impregnating carbon fibre with carbonisable resin, hardening,

sintering and laminating with foamed prod., e.g. carbonaceous foam

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-209837

⑫ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)8月31日

B 32 B 17/02

6122-4F

C 04 B 38/00

3 0 1

7199-4F

A-8618-4G 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 高温断熱構造材料

⑮ 特 願 昭62-43917

⑯ 出 願 昭62(1987)2月25日

⑰ 発 明 者 江 波 戸 修 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑱ 発 明 者 高 野 茂 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑲ 発 明 者 金 城 庸 夫 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑳ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

㉑ 出 願 人 川崎重工業株式会社 兵庫県神戸市中央区東川崎町3丁目1番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 今岡 良夫

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

高温断熱構造材料

2. 特許請求の範囲

(I) 繊維長さが3mm以上である炭素繊維が30~80重量%になるように前記炭素繊維に炭化可能な樹脂を含浸させて硬化し、焼成し、炭化して得た炭素繊維強化炭素板と発泡体とを積層し、一体化したことを特徴とする高温断熱構造材料。

(II) 発泡体がカーボンフォームである特許請求の範囲第1項記載の高温断熱構造材料。

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は、炭素繊維強化炭素板と発泡体で構成された新規な高温断熱構造材料に関するものである。

「従来の技術」

従来、この種の高温断熱構造材料としては、炭化率の向上と収縮率の低下をはかった、炭素微小中空体を発泡可能な樹脂と混合し発泡させて得ら

れたフォームを焼成してカーボンまたはグラファイトフォームを製造する方法が、例えば特開昭51-5836号公報に開示されている。

このカーボンまたはグラファイトフォームは、圧縮強度の向上は認められるが、曲げ強度は十分なものが得られず構造材として使用に耐えうるものではなかった。

これに対して、曲げ強度に優れた高温用断熱材料として、炭素微小中空体と、ガラス質の微小中空体と、熱硬化樹脂あるいはビッチとからなるカーボンフォームに、炭素または炭素質からなる板状の材料を積層し、一体化したカーボンフォーム断熱材が、例えば特開昭50-14746号公報に開示されている。

このカーボンフォーム断熱材は、強度に優れ、かつ低導熱性および耐摩耗性を付与した効果は認められるものの、構造材として使用に耐えられる堅牢性を得るには至っていない。

さらに、熱伝導性が低く、優れた堅牢性を有する高温断熱材として、少なくとも部分的に熱分解

炭素で形成したマトリックス中に保持された断熱炭物繊維からなる断熱材が、例えば特開昭56-22694号公報に開示されている。

「発明が解決しようとする問題点」

前記特開昭56-22694号公報に開示された断熱材は、炭物繊維に熱硬化性樹脂を含浸させ、樹脂を硬化させたのち、600℃以上の温度で熱分解するという方法で製造されるが、炭物繊維とマトリックスとの収縮率が異なるため熱分解処理の過程で均一に空隙を生じさせることが困難であり、炭物繊維とマトリックスの界面に空隙が集中してしまうという問題がある。

つまり、炭物繊維とマトリックスの界面に集中した空隙は、圧縮強度や曲げ強度を低下させてしまい、これらの空隙にコーラール、タールピッチ、樹脂などの炭化可能な物質を再付着させ、ついで再度焼成、炭化する緻密化処理を十分に行なうて空隙を埋めなければ、構造材としての強度を得ることができなかった。

さらに、この緻密化処理は、熱伝導率を高める

によって製造される炭素板または黒鉛板（以下単に炭素板という）である。前記炭素繊維の長さが3mm未満のものは、十分な機械的補強機能を果たすことができない。

また、繊維長さの上限はなく、連続長繊維炭素繊維物からなる炭素板は引張強度と曲げ強度が、短繊維からなる炭素板より優れている。

さらに、連続長繊維炭素繊維の3次元物からなる炭素板は、層間のせん断強度が特に優れている。

前記炭素繊維の配列は限定されず任意であってよい。

すなわち、必ずしも配向性を必要とせず、繊維が乱雑に存在していても、整然としていてもよく、羽目状またはその他の市販の形状であってもよい。

前記炭化可能な樹脂としては、比較的収縮率の高いフェノール系やフラン系樹脂等を用いることができるが、これ以外の樹脂であっても例えばタールピッチなど炭化可能なものであれば使用可能である。

なお、前記炭素繊維強化炭素板全量に対する炭

作用があるため、断熱材としての性能には悪影響を及ぼすものであり、従って、構造材としての強度をもち、かつ低熱伝導性を維持することは非常に困難なことであった。

本発明は、かくの如き従来の問題を解決することを目的とする。

「問題点を解決するための手段」

本発明は、繊維長さが3mm以上である炭素繊維が30～80重量%になるように前記炭素繊維に炭化可能な樹脂を含浸させて硬化し、焼成し、炭化して得た炭素繊維強化炭素板と発泡体とを積層し、一体化したことを特徴とする高温断熱構造材料である。

本発明において使用する炭素繊維強化炭素板は、3mm以上の長さの炭素繊維または黒鉛繊維（以下単に炭素繊維という）を、例えば抄成して得た炭素繊維布または炭素繊維フィラメントを並べたものに、炭化または黒鉛化（以下単に炭化という）可能な樹脂を含浸し、得られたシートを必要に応じて積層し硬化させたのち、焼成、炭化すること

炭素繊維の配合割合は、30～80重量%とする。

前記炭素繊維の配合割合が、30重量%未満では補強効果が得られず、80重量%を超えると得られる炭素板がもろいものになる。

また、炭素繊維に炭化可能な樹脂を含浸して得られるシートに過度の柔軟性、接着性を付与し硬化までの作業性を改善するために、適量のエポキシ樹脂を加えることができる。

さらに、炭素繊維強化炭素板に酸化性を付与するため、その表面に酸化ケイ素、炭化ケイ素、アルミナ、ボロン等をコーティングしたりあるいはこれらを充填させる処理を行なってもよい。

また、前記シートを硬化させたのち、炭化するための焼成温度は800℃以上が好ましい。

焼成温度が800℃未満では、炭化処理が不十分であり高強度の炭素繊維強化炭素板を得ることが難しく、さらに1000℃以上の高温で使用した場合、ガスの発生が起こり炭素繊維強化炭素板とカーボンフェームとの接着強度が低下してしまう。

本発明において使用する発泡体としてはカーボ

ンフォームおよびセラミック等の無機質からなる発泡体であっても1000℃以上の温度で優れた寸法安定性をもつものであれば如何なる発泡体であっても使用可能である。

前記カーボンフォームとしては、炭化可能な樹脂を発泡、硬化して得られた樹脂フォームを炭成、炭化する方庄、炭化可能な樹脂と炭素微小中空体とを混合し、発泡、硬化して得られた樹脂フォームを炭成、炭化する方庄、炭化可能な樹脂と炭化可能な樹脂からなる微小中空体とを混合し、発泡、硬化して得られた樹脂フォームを炭成、炭化する方法、その他如何なる方法によるものであっても、炭素質または無炭質の発泡体であればすべて含まれる。

前記カーボンフォームの中で、樹脂と炭素微小中空体からなるものは、容易に、かつ自在に発泡体の強度と熱伝導率を調整でき、また容易に発泡体の空隙を均一に分散でき性能的にもむらのないものを作ることができるので歩留がよく好ましい。

なお、前記樹脂フォームを炭化するための炭成

温度は800℃以上が好ましい。

炭成温度が800℃未満では、炭化処理が不十分で高強度のカーボンフォームを得ることが難しく、さらに1000℃以上の高温で使用した場合、ガスの発生が起こり炭素繊維強化板とカーボンフォームとの接着強度が低下してしまう。

つぎに、前記炭素繊維強化炭素板と前記発泡体とを積層一体化させ高温断熱構造材料とする。

積層構造をもたせる方法としては、如何なる方法を用いてもよく、例えば炭素板と発泡体を別々に炭成、炭化したのち炭化可能な樹脂を用いて両者を接着、積層して硬化、炭成、炭化する方法、炭素板と発泡体を別々に炭成させ炭化しない段階で炭化可能な樹脂を用いて両者を接着、積層して硬化、炭成、炭化する方法、あるいは炭素板と発泡体のいずれか一方を炭化し他方は炭化しない段階において炭化可能な樹脂を用いて両者を接着、積層して硬化、炭成、炭化する方法等がある。

また、前記積層の層数については、限定されず、発泡体の片面あるいは両面に炭素板を積層したも

のち発泡体と炭素板を交互に積層層に積層したものの等いずれを採用してもよい。

「実施例」

以下に、本発明の実施例を説明する。

実施例1

炭素繊維炭素繊維（東邦ペスロン製、ペスファイト、HTA-6000）60重量部に、アセトンにより30重量%濃度としたレゾールタイプのフェノール樹脂（東洋化学工業製、PL-2211）40重量部（不揮発成分）を含浸し、一方向へ引きそろえてシートを作り、このシートを80℃で10分間乾燥して揮発分を除いたのち、繊維方向をそろえて10枚を重ね合わせる。

この重ね合わせたものをオートクレーブにより150℃で3時間、7kg/cm²の圧力で真空パック成形して硬化させ、さらに200℃のオーブン中で後硬化したのち、不活性雰囲気中で1000℃まで3℃/時間の昇温速度で昇温しながら炭成し、厚さ約2mmの炭素繊維強化炭素板を得た。

一方、別に炭素微小中空体（平均粒径200μm、

重量比0.12g/cc）と、ノボラックヘキサタイプのフェノール樹脂（住友デュレス製、PR-50099）を重量比で35:64の割合で配合し、ニーダーを用いて均一になるまで混合したのち、150mm×150mm×50mmの型に流し込み、150℃で、30分の条件でプレス成形して硬化させ、さらに200℃のオーブン中で後硬化したのち、不活性雰囲気中で1000℃まで10℃/時間の昇温速度で昇温しながら炭成してカーボンフォームを得た。

つぎに、このカーボンフォームの両面に前記炭素繊維強化炭素板を市販のグラファイト接着剤を用いて貼り合わせ、不活性雰囲気中で1000℃で炭成した。

得られた高温断熱構造材料の特性値は第1表のとおりである。

実施例2

炭素繊維炭素繊維（東レ製、トレカ、T-300）を10mmの長さで切断したチップを不規則に並べたカーボンフェルト60重量部に、アセトンにより30重量%濃度としたレゾールタイプのフェノール

特開昭63-209837(4)

出願(研究化学工業特許、P.L-2211)40番量部
(不揮発成分)を含有してシートを作り実施例1
と同様に処理して厚さ約2mmの炭素繊維強化炭素
板を得た。

つぎに、実施例1と同じカーボンフェ
ームに炭素繊維強化炭素板を市販のグラフ
ァイト接着剤を用いて貼り合わせ、不活性雰囲気
中で1000℃で焼成した。

得られた高温断熱構造材料の特性値は第1表
のとおりである。

比較例1

実施例1および実施例2で用いたカーボン
フェームについて特性値を測定した結果は第1表
のとおりであった。

第1表

	実施例1	実施例2	比較例1
比重	0.37	0.37	0.35
圧縮強度 kg/cm ²	150	150	150
曲げ強度 kg/cm ²	130	125	80
熱伝導率 kcal/m ² ・h・℃	0.3	0.3	0.3

「発明の効果」

以上述べた如く、本発明によれば炭素繊維強化
炭素板と発泡体とが積層し一体化されているため、
断熱材としての低熱伝導性と構造材としての堅牢
性を合わせもつ高温断熱構造材料が得られる。

出願人 川崎製鉄株式会社

出願人 川崎重工業株式会社

代理人 弁護士 今 岡 良 夫



第1頁の続き

- ⑫発 明 者 長 谷 川 和 広 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本
部内
- ⑬発 明 者 樋 谷 暢 男 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本
部内
- ⑭発 明 者 中 井 通 夫 岐阜県各務原市川崎町1番地 川崎重工業株式会社岐阜工
場内
- ⑮発 明 者 伊 藤 好 二 岐阜県各務原市川崎町1番地 川崎重工業株式会社岐阜工
場内
- ⑯発 明 者 清 重 正 典 兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業株式会社明石工
場内